

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2001-042564**(43)Date of publication of application : **16.02.2001**

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 15/20(21)Application number : **11-216628**(71)Applicant : **KONICA CORP**(22)Date of filing : **30.07.1999**(72)Inventor : **HAYASHI KENJI  
KAMIYAMA MIKIO  
UCHIDA MASAFUMI  
UCHIDA TAKESHI  
YAMAZAKI HIROSHI****(54) TONER AND IMAGE FORMING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the toner and the image forming method each capable of preventing occurrence of image defect due to offset phenomenon at the time of using a fixing device corresponding to energy economy.

**SOLUTION:** This toner is obtained by melting fine resin particles containing a crystalline substance and an amorphous polymer and attaching to each other in an aqueous medium, and this crystal substance is characterized by having an endothermic peak (P1) of 50° C to 130° C in the first temperature rising course in the differential scanning calorimetry (DSC) and an exothermic peak (P2) of 30° C to 110° C in the first temperature lowering course in the DSC and satisfying P1≥P2. The image forming method in this invention includes a process for fixing a toner image with thin heating rollers and the above toner comprises the binder resin containing the above crystalline substance and the above amorphous polymer and a colorant.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3678060

[Date of registration] 20.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(5)Int.Cl. G 0 3 G 9/08 9/087 15/20	機別記号 1 0 2	特許平11-216528 平成11年7月30日(1999.7.30)	(21)出願番号 (22)出願日	7(1)出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号 林 健司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (72)発明者 神山 幹夫 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (74)代理人 100078754 弁理士 大井 正彦	審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 18 頁)	ナポト'(参考) 2H005 2H033 102 321	最終頁に続く
--	---------------	---------------------------------------	---------------------	---	------------------------------	--	--------

(54) 【発明の名称】 トナーおよび画像形成方法

57)【要約】

【課題】 省エネに対応した定着装置に使用したとき  
こ、オフセット現象に起因する画像不良を発生させるこ  
ののないトナーを提供すること。省エネに対応した定着  
装置を含む、しかも、オフセット現象に起因する画像不  
良を発生させることのない画像形成方法を提供するこ  
と。

【解決手段】 本発明のトナーは、結晶性物質と無定形高分子を含有する樹脂微粒子を水系媒体中で発着させられて得られ、前記結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク（P1）が50～130℃にあり、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク（P2）が80～110℃にあり、P1とP2が成立することを特徴とする。本発明の画像形成方法は、薄肉の加熱ローラを備えた定着装置によりトナー像を定着する工程を含む。前記トナーは、前記結晶性物質および無定形高分子を含む結着剤と、着色剤とを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性物質と無定形分子とを含有する脂肪微粒子を水系媒体中で融着させて得られ、

記結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク (P1) が  $50 \sim 130^\circ\text{C}$  にあり、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク (P2) が  $30 \sim 110^\circ\text{C}$  にあり、P1  $\geq$  P2 が成立することを特徴とする。

【請求項2】 感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を画像形成支持体に転写し、転写されたトナー像を着装層により定着する工程を含む画像形成方法において、

前記第7装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに接触する加熱ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、アルミニウム、鉄および銅より選択された金属あるいは合金で形成された内径が10〜50 mm、厚さが0.1〜2 mmである芯金の表面にフッ素系樹脂を被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加熱ローラーを1〜30 mmの厚みで芯金の表面に被覆してなり、前記加熱ローラーと、前記加熱ローラーとが4〜35 kNの荷重で当接して構成され、

記トナーは、結晶性物質および無定形高分子を含む結晶樹脂と、着色剤とを含有し、前記結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク (P1) が50℃以上130℃にあり、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク (P2) が30～110℃にあり、P1≧P2を特徴とするトナーであることを特徴とする画像形成材。

【発明の詳細な説明】

**[0001]**

【発明の属する技術分野】本発明はトナーおよび画像形成方法に関する。

**[0002]**

従来の技術【熱ロール定方式における近年の省エネルギー対策として、定着のエネルギーを低減する試みがさまざまなされている。ここに、定着のエネルギーを低減する試みとして、加熱ローラー自体が保持する熱量（熱容量）を低減することにより、蓄熱までの時間を短縮することとが、熱量を多大に必要とすることがなく、低熱容量の芯金を有する加熱ローラーの芯金を薄肉化することにも、熱の伝導効率を向上する試みが種々提案されている。具体的には、加熱ローラーの芯金を薄肉化することにより、熱量を多大に必要とすることがなく、低熱容量の芯金を有する加熱ローラーとして使用されている。薄肉の芯金を有する加熱ローラーを使用した場合、その低い熱容量のために、紙の通過に伴うローラー表面の温度低下が顕著である。そのため、加熱部材からの加熱を継続して行うことにより、通紙により奪われた熱量を補給して行うこと、ローラー裏面を一定の温度に維持する必要がある。しかしながら、加熱部材からの加熱を継続して行うと、ローラー裏面に一定の温度に維持する必要がある。

通紙方向に対して幅狭の紙を通過させる場合に、ローラ一表面のうち、幅狭の紙が接触しない端部領域の温度が過大となる。そして、この状態で幅広の紙を通過させる場合、端部領域の前記端部領域において高温側のオフセット現象が発生しやすくなり、画像ずれが発生する問題ローラ一引き起こしやすい。一方、薄肉の芯金を有する加熱ローラ一は温度変化が大きくなり、そのような加熱ローラ一を備えた定容装置に使用されるトナーには、広い温度範囲において画像支持体に対する接着性（定着性）が良好であることが必要とされる。

[0003]

## 【發明が解決

事情に基いてなされたものであって、本発明の目的は、薄肉の芯金を有する加熱ローラーを備え、省エネルギーの要請に応じた定着装置に使用したときにも、オフセット現象に起因する画像不良を発生させないこと、オフセット現象に起因することにある。本発明の他の目的は、薄肉の芯金を有する加熱ローラーと、加圧ローラーとの間を通す紙を、幅狭のものから幅広のものに換えたときにも、当該幅広の紙の端部にオフセット現象に起因する画像不良を発生させることのないトナーを提供することにある。本発明の他の目的は、定着可能温度域が広く、温度変化に起因する定着性の変動が小さく、広い温度範囲において良好な定着性を発現することのできるトナーを、その要請に応じた定着工程を含み、しかも、オフセット現象に起因する画像不良を発生させることのない画像形成方法を提供することにある。

**[0004]**

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、トナーを構成する樹脂成分として、特定の熱的性質を有する結晶性物質（線状化合物）を無定形高分子とともに含有させることにより、優れたオフセット防止効果および定着性能が得られることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明のトナーは、結晶性物質と無定形高分子とを含有する樹脂粒子を水系媒体中で融解させて得られ、前記結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク（P1）が50～130℃にあり、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク（P2）が30～110℃にあり、P1≧P2が成立することを特徴とする。

【0006】本発明の画像形成方法は、感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を定着装置に転写し、転写されたトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、前記定着装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する圧加ローラーを備え、前記加熱ローラーは、アルミニウム、鉄および銅を含む合金から形成され、前記圧加ローラーは、銅、鉄および銅合金から形成され、前記加熱ローラーと前記圧加ローラーとの当接部は、銅合金から形成される。

50

(3)

3

銅より選択された金属あるいは合金で形成された内径が1.0～5.0mm、厚さが0.1～2mmである芯金の表面にフッ素系樹脂を被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加熱ローラーは、アスカーC硬度が3.5～7.5であるシリコーンゴムは、アスカーC硬度が3.5～7.5であるシリコーンゴムを、前記加熱ローラーと、前記芯金の表面に被覆してなり、前記加熱ローラーと、前記加熱ローラーとが4～35kgfの総荷重で当接して構成され、前記トナーは、結晶性物質および無定形高分子を含む結着樹脂と、着色剤とを含有し、前記結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク (P1) が50～130℃にあり、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク (P2) が30～110℃にあり、P1とP2とが成立するトナーであることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

<定着装置> 本発明のトナーは、特定の定着装置による定着工程を含む画像形成方法 (本発明の画像形成方法) に好適に使用される。図1は、本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図であり、図1に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加压ローラー20とを備えている。なお、図1において、Tは転写紙上に形成されたトナー像である。

【0008】 加熱ローラー10は、芯金11の表面にフッ素系樹脂からなる被覆層12が形成されてなり、線状ヒーターよりなる加熱部材13を内包している。

【0009】 芯金11は、アルミニウム、鉄および銅より選択された金属あるいはそれらの合金から構成され、その内径は10～50mmとされる。芯金11の肉厚は0.1～2mmとされ、省エネルギーの要請 (薄肉化) と、強度 (構成材料に依存) とのパラメータを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で確保するためには、その肉厚を0.8mmとすることがある。

【0010】 被覆層12を構成するフッ素系樹脂として、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) およびPFA (テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体) などを例示することができる。被覆層12の厚みは50～1000 $\mu$ mとされる。

【0011】 加熱部材13としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。なお、加熱部材は1本のみであり、図2に示すように、複数の加熱部材を内包させて、通過する紙のサイズ (幅) に応じて配熱領域を変化させるような構成としてもよい。図2に示す加熱ローラー15には、ローラー表面の中央領域を加熱するた

4

を通過させる場合には、更にゲンヒーター16Bおよびハロゲンヒーター16Cにも通電させばよい。

【0012】 加压ローラー20は、芯金21の表面にシリコーンゴムからなる被覆層22が形成された。芯金21は、アルミニウム、鉄などの金属またはそれらの合金から構成されている。被覆層22の厚みは1～30mmとされる。被覆層22を構成するシリコーンゴムのアスカーC硬度は3.5～7.5、好ましくは4.0～5.0とされ、シリコーンポテンジウムであってもよい。

【0013】 加熱ローラー10と加压ローラー20との当接荷重 (総荷重) としては、通常4～35kgfとされ、好ましくは5～30kgf、さらに好ましくは5～25kgfとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度 (芯金11の肉厚) を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、25kgf以下とすることが好ましい。

【0014】 面オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては4～8mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は0.6～1.5kgf/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0015】 図1に示したような定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度 (加熱ローラー10の表面温度) が150～210℃とされ、定着線速が80～640mm/secとされる。

【0016】 本発明において使用する定着装置には、必要に応じて定着部のクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコーンオイルを定着部の上ローラーに供給する方式として、シリコーンオイルを含液したパッド、ローラー、ウェップ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。シリコーンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコーン、ポリフェニルメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなるから、20℃における粘度が1.00～0.100.000cPのものの方が好適に使用される。特に、本発明はシリコーンオイルを一定量使用する方式で顧客に効果が発揮される。その理由としては、シリコーンオイルは絶縁性であることから、そのオイルが表面に存在している加熱ローラーは、加压ローラーとの回転による摩擦により摩擦帯電での電荷蓄積がより多くなり、結果としてバジキが発生しやすくなるが、本発明によりこれが有効に防止されるからである。シリコーンオイルの塗布量は、0.1～10 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0017】 また、ローラー表面の端部領域が過熱されることを抑制するために、定着装置には、当該端部領域の冷却ファンなどが設けられていてもよい。

【0018】 <トナーの構成> 本発明のトナーは、結晶性物質と無定形高分子とを含有する樹脂微粒子を水系媒体中で融着させることにより製造される。水系媒体中で樹脂微粒子を融着させる方法として、例えば特開昭63

(4)

5

ー186253号公報、同63-282749号公報、特開平7-146583号公報等に記載されている方法を挙げることができる。また、特に好ましい融着法として水系媒体中で樹脂微粒子を塩析/融着させる方法が特に好ましい。本発明において、「塩析/融着」とは、塩析 (微粒子の凝集) と融着 (微粒子間の界面消失) とが同時に起こること、または、塩析と融着を同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着を同時に行わせるためには、樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) 以上の温度条件下において微粒子 (樹脂微粒子、着色剤微粒子) を凝集させる必要がある。本発明のトナーを得るために使用される樹脂微粒子の重量平均粒径は50～2000nmが好ましい。かかる樹脂微粒子は、乳重合法、懸濁重合法、シード重合法等のいずれの造粒重合法によって得られるものであってもよいが、乳重合法によって得られるものが、乳化成、乳化重合法による得られる樹脂微粒子が好ましい。

【0019】 <結晶性物質> 本発明のトナーおよび本発明の画像形成方法に使用するトナー (以下「本発明に係るトナー」ともいう。) には、樹脂成分として、特定の熱的特性を有する結晶性物質が含まれている。

【0020】 [結晶性物質の物性] 本発明に係るトナーを構成する結晶性物質は、DSCによる第一の昇温過程での吸熱ピーク (P1) が50～130℃にあり、好ましくは60～120℃にある。また、当該結晶性物質は、DSCによる第一の冷却過程での発熱ピーク (P2) が30～110℃にあり、好ましくは40～120℃にある。ここに、吸熱ピーク (P1) と、発熱ピーク (P2) とは、P1とP2との関係が成立する。温度差 (P1-P2) は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【0021】 上記のような熱的特性を有する結晶性物質をトナーの樹脂成分として含有させることにより、後述する実施例の結果からも明らかなように、優れたオフセット防止効果 (広い定着可能温度域) および優れた定着性 (高い定着率) を発揮させることができる。本発明の効果を発揮させるためには、無定形高分子と結晶性物質とが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性物質はシャープに溶解し、その溶解した状態で無定形高分子を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の溶解粘度を下げることができ、定着性を向上させることができる。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、面オフセット性も損なうことがない。

【0022】 吸熱ピーク (P1) が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、面オフセット性および保存安定性が低下する。また、吸熱ピーク (P1) が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、無定形高分子との溶解粘度が高くなり、結果として定着性の向上を図

ることができる。

【0023】 再結晶化の状態を示す発熱ピーク (P2) が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。また、発熱ピーク (P2) が110℃を超える範囲に存在する場合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる融解温度も高くなり、低定着性が損なわれる。

【0024】 吸熱ピーク (P1) および発熱ピーク (P2) は、示差熱量分析装置 (DSC) により測定される。昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度をP1とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度をP2とする。具体的な測定装置としては、ハイケンエルマラー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0025】 結晶性物質の数平均分子量は1,500～15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000～10,000とされる。1,500～15,000の範囲に数平均分子量を有する結晶性物質によれば、得られるトナーにおいて、その全体の溶解粘度低下を抑制させるための無定形高分子との溶解粘度での数平均分子量が1,500未満の場合では、結晶性物質の溶解粘度が過度に低くなり、却って相対粘度が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える場合には、結晶性物質の溶解に時間がかかり、この場合でも相対粘度が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。ここに、結晶性物質の数平均分子量は、下記の条件に従って測定された分子量から求めらる値をいう。

【0026】 (条件)

・使用機種: 「LC-6A」 (島津製作所社製)  
・カラム: 「ウルトラスタイラジエプルus」  
・分析温度: 60℃

・溶媒: m-クレゾール/クロロベンゼン=3/1 (体積比)  
・検量線: 標準ポリスチレン検量線  
【0027】 [結晶性物質を構成する化合物] 結晶性物質を構成する化合物としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドを挙げることができ、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸 (飽和モノカルボン酸および不飽和モノカルボン酸) とを反応させて得られる脂肪族ポリエステル、脂肪族ジアミンと、脂肪族ジカルボン酸 (飽和モノカルボン酸および不飽和モノカルボン酸) とを反応させて得られる脂肪族ポリアミドが好ましく、脂肪族ポリエステルが特に好ましい。こ



(7)

11

出量体に対して0.1～10重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0042】(連鎖移動剤) 無定形高分子の分子量を調整することを目的として、一般に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクテラルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、ブタン等のメルカプタン、およびスチレンダイマー等を使用される。

【0043】(重合開始剤) 本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(4,4'-アゾビス(4-シアノ)プロパンジール等の塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせてドック系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればその温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0044】本発明においては、上記のラジカル重合性単量体に結晶性物質を溶解させて、結晶性物質のラジカル重合性単量体溶液を調製し、これを、後述する界面活性剤等の分散液を用いて水中に乳化または懸濁させた後に重合処理することが好ましい。かかる重合処理の具体的方法については後述する。

【0045】(界面活性剤) 前述のラジカル重合性単量体を使用して乳化重合を行うためには、界面活性剤を使用し乳化重合を行う必要がある。この際使用する界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げることができる。イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3-3'-ジスルホベンゾエチル硫酸-4,4'-ジアゾビス(アミノ)-8-ナールベンゼン-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ベンゼン-2,2',5,5'-テトラメチルナトリウム、エニルタン-4,4'-ジアゾビス(β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等)、硫酸エステル塩(ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム等)、脂肪族塩(オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オ

(8)

13

7,8, C.1. ビグメントレッド22,2等が挙げられる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C.1. ビグメントオレンジ31, C.1. ビグメントオレンジ43, C.1. ビグメントイエロー12, C.1. ビグメントイエロー13, C.1. ビグメントイエロー14, C.1. ビグメントイエロー15, C.1. ビグメントイエロー17, C.1. ビグメントイエロー9, C.1. ビグメントイエロー94, C.1. ビグメントイエロー138等が挙げられる。グリーンまたはシアン用の顔料としては、C.1. ビグメントブルー1, C.1. ビグメントブルー15:2, C.1. ビグメントブルー15:3, C.1. ビグメントブルー6, C.1. ビグメントブルー60, C.1. ビグメントブルー7等が挙げられる。これらの有機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20重量%であり、好ましくは3～15重量%が選択される。

【0048】着色剤は基面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0049】<外添剤>本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびグリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これらの外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び清剤を使用することができる。無機微粒子としては、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805, R-976, R-974, R-972, R-812, R-809, ヘキスト社製の市販品HVK-21, 50, H-200, キャボット社製の市販品TS-72, 0, TS-530, TS-610, H-5, MS-5等が挙げられる。チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805, T-604, ティカ社製の市販品MT-100S, MT-100B, MT-500BS, MT-600, MT-600SS, JA-1, 富士チタニウム社製の市販品TA-300S1, TA-500, TAF-130, TAF-510, TAF-510T, 出光興産社製の市販品IT-5, IT-OA, IT-OB, IT-OC等が挙げられる。アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RF-Y-C, C-604, 石原産業社製の市販品ITO-55等が挙げられる。また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10～2000nm程度の形状の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単体重合体やこれらの共

14

重合体を使用することができる。清剤には、例えばステアリン酸、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、カルシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、銅、マグネシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩等的高级脂肪酸の金属塩が挙げられる。これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1～5重量%程度が好ましい。

【0050】<トナーの製造工程>本発明の製造方法の一例としては、(1) 結晶性物質をラジカル重合性単量体に溶解する溶解工程、(2) 樹脂微粒子の分散液を調製するための重合工程、(3) 水系媒体中で樹脂微粒子を懸着させてトナー粒子(会合粒子)を得る懸着工程、(4) トナー粒子の分散液から当該トナー粒子を選別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、(5) 洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程から構成され、(6) 乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程が含まれていてもよい。

【0051】以下、各工程について説明する。

(溶解工程) この工程は、ラジカル重合性単量体に結晶性物質を溶解させて、結晶性物質のラジカル重合性単量体溶液を調製する工程である。結晶性物質の使用割合は、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、1～200重量部であることが好ましく、更に好ましくは2～100重量部、特に好ましくは3～50重量部とされる。

【0052】(重合工程) この重合工程の好適な一例においては、水系媒体(界面活性剤およびラジカル重合開始剤の水溶液)中に、前記結晶性物質のラジカル重合性単量体溶液の液滴を形成させ、前記ラジカル重合開始剤からのラジカルにより当該液滴中において重合反応を進行させる。なお、前記液滴中に油性重合開始剤が含まれていてもよい。このような重合工程においては、機械的エネルギーを付与して強制的に乳化(液滴の形成)処理が必要となる。かかる機械的エネルギーの付与手段としては、ホモキサー、超音波、マントンゴリーなどの強い攪拌または超音波振動エネルギーの付与手段を挙げることができる。

【0053】この重合工程により、結晶性物質と無定形高分子とを含有する樹脂微粒子が得られる。かかる樹脂微粒子は、着色された微粒子であつてもよく、着色されていない微粒子であつてもよい。着色された樹脂微粒子は、着色剤を含有する単量体組成物を重合処理することにより得られる。また、着色されていない樹脂微粒子を使用する場合には、後述する懸着工程において、樹脂微粒子の分散液に、着色剤微粒子の分散液を添加し、樹脂微粒子と着色剤微粒子とを懸着させることでトナー粒子とすることができる。

【0054】(懸着工程) 前記懸着工程における懸着の





(12)

22

21

[0077]  
[表3]

着色粒子		結晶性物質	配合量
着色粒子14	ラテックスA1用	結晶性物質14	100g
着色粒子15	ラテックスB1用	結晶性物質14	100g
着色粒子16	ラテックスA1用	結晶性物質15	100g
着色粒子17	ラテックスB1用	結晶性物質15	100g
着色粒子18	ラテックスA1用	結晶性物質16	100g
着色粒子19	ラテックスB1用	結晶性物質16	100g
着色粒子20	ラテックスA1用	結晶性物質17	100g
着色粒子21	ラテックスB1用	結晶性物質17	100g
着色粒子22	ラテックスA1用	結晶性物質18	100g
着色粒子23	ラテックスB1用	結晶性物質18	100g
着色粒子24	ラテックスA1用	結晶性物質19	100g
着色粒子25	ラテックスB1用	結晶性物質19	100g
着色粒子26	ラテックスA1用	結晶性物質20	100g
着色粒子27	ラテックスB1用	結晶性物質20	100g
着色粒子28	ラテックスA1用	結晶性物質8	50g
着色粒子29	ラテックスB1用	結晶性物質8	50g
着色粒子30	ラテックスA1用	結晶性物質8	150g
着色粒子31	ラテックスB1用	結晶性物質8	150g
着色粒子32	ラテックスA1用	結晶性物質8	200g
着色粒子33	ラテックスB1用	結晶性物質8	200g
着色粒子34	ラテックスA1用	無し	—
着色粒子35	ラテックスB1用	結晶性物質8	100g
着色粒子36	ラテックスA1用	結晶性物質8	100g
着色粒子37	ラテックスB1用	無し	—
着色粒子38	ラテックスA1用	無し	—
着色粒子39	ラテックスB1用	無し	—

(11)

20

たこと以外は着色粒子製造例1と同様にして着色粒子2  
～着色粒子26を得た。  
[0075]  
[表1]

着色粒子		結晶性物質	配合量
着色粒子1	ラテックスA1用	結晶性物質1	100g
着色粒子2	ラテックスB1用	結晶性物質1	100g
着色粒子3	ラテックスA1用	結晶性物質2	100g
着色粒子4	ラテックスB1用	結晶性物質2	100g
着色粒子5	ラテックスA1用	結晶性物質3	100g
着色粒子6	ラテックスB1用	結晶性物質3	100g
着色粒子7	ラテックスA1用	結晶性物質4	100g
着色粒子8	ラテックスB1用	結晶性物質4	100g
着色粒子9	ラテックスA1用	結晶性物質5	100g
着色粒子10	ラテックスB1用	結晶性物質5	100g
着色粒子11	ラテックスA1用	結晶性物質6	100g
着色粒子12	ラテックスB1用	結晶性物質6	100g
着色粒子13	ラテックスA1用	結晶性物質7	100g
着色粒子14	ラテックスB1用	結晶性物質7	100g
着色粒子15	ラテックスA1用	結晶性物質8	100g
着色粒子16	ラテックスB1用	結晶性物質8	100g
着色粒子17	ラテックスA1用	結晶性物質9	100g
着色粒子18	ラテックスB1用	結晶性物質9	100g
着色粒子19	ラテックスA1用	結晶性物質10	100g
着色粒子20	ラテックスB1用	結晶性物質10	100g
着色粒子21	ラテックスA1用	結晶性物質11	100g
着色粒子22	ラテックスB1用	結晶性物質11	100g
着色粒子23	ラテックスA1用	結晶性物質12	100g
着色粒子24	ラテックスB1用	結晶性物質12	100g
着色粒子25	ラテックスA1用	結晶性物質13	100g
着色粒子26	ラテックスB1用	結晶性物質13	100g

[0076]  
[表2]

19

5℃に維持したまま超音波振動を付与し、前記モノマー  
溶液を界面活性剤を含有する水溶液中に完全に分散させ  
た。その後、70℃に温度を下げ、過硫酸アンモニウム  
8.3gを純水500mLに溶解させた水溶性重合開始  
剤溶液を滴下し、窒素気流下70℃にて4時間反応させ  
た。その後、冷却し、ポリアルフィルタターで異物を除去  
し、ラテックスA1を得た。

[0072] (3) ラテックスB1の調製：スチレン＝  
49.7g、n-ブチルアクリレート＝168g、メタク  
リル酸＝35g、t-ドデシルメルカプタン＝0.66  
gに、下記表1に示す処方に従って下記表3に示す結晶  
性物質（結晶性物質1）を加え、攪拌しつつ85℃まで  
昇温し結晶性物質を溶解させてモノマー溶液（結晶性物  
質を溶解したラジカル重合性単体溶液）を調製した。

ついで、純水2700mLにドデシルベンゼンスルフォ  
ン酸ナトリウム1.34gを溶解させた水溶液をいれた  
温度計、冷却管、攪拌装置を有する四つフラスコを8  
5℃に加熱し、その温度条件下に前記モノマー溶液を滴  
下し、85℃に維持したまま超音波振動を付与し、前記  
モノマー溶液を界面活性剤を含有する水溶液中に完全に  
分散させた。その後、70℃に温度を下げ、過硫酸アン  
モニウム1.48gを純水500mLに溶解させた水溶  
性重合開始剤溶液を滴下し、窒素気流下70℃にて4時  
間反応させた。その後、冷却し、ポリアルフィルタターで異  
物を除去し、ラテックスB1を得た。

[0073] (4) 塩析/融解工程：塩析剤としての塩  
化ナトリウム＝1.07kgとイオン交換水5.0Lを  
入れ、攪拌溶解した。これを、塩化ナトリウム溶液Aと  
する。温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装  
置、樹脂バップルを付けた反応釜に、上記で作製したラ  
テックスA1＝5.0kgとラテックスB1＝5.0k  
gと着色剤分散液1＝0.4kgとイオン交換水20.  
0kgとを入れ攪拌した。ついで、35℃に加熱し、塩  
化ナトリウム溶液Aを添加した。その後、5分間放置し  
た後に、昇温を開始し、液温85℃まで5分で昇温し  
た（昇温速度＝10℃/分）。液温85℃±2℃に  
て、6時間加熱攪拌し、塩析/融解させた。その後、3  
0℃以下に冷却し攪拌を停止した。目開き45μmの篩  
いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、適心  
分離機を使用し、会合液①よりウェットケーキ状の着色  
粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄し  
た。上記で洗浄を完了したウェットケーキ状の着色粒子  
を、40℃の室温で乾燥し、着色粒子を得た。この着色  
粒子を「着色粒子1」とする。この着色粒子1は、体積  
平均粒子径が6.3μmであり、樹脂の分子量は数平均  
分子量が6100、重量平均分子量が53000であつ  
た。

[0074] [着色粒子製造例2～26] ラテックスA  
1およびラテックスB1を調製する際に、下記表1～2  
に示す処方に従って下記表3に示す結晶性物質を使用し

60

(13)

23

樹脂組成物	結晶性樹脂 (ポリエチレン)	非結晶性樹脂	炭素 (P8)	炭素 (P8)	Mn
結晶性樹脂 1	カルバレン	リナール	9.5℃	1.5℃	3400
結晶性樹脂 2	コハク酸	エチレングリコール	9.8℃	1.3℃	4500
結晶性樹脂 3	コハク酸	エチレングリコール	1.02℃	1.2℃	4500
結晶性樹脂 4	コハク酸	プロピレングリコール	1.02℃	1.2℃	3200
結晶性樹脂 5	コハク酸	1, 4-ブタンジオール	9.9℃	4.6℃	3200
結晶性樹脂 6	コハク酸	アクリル酸	8.3℃	9.3℃	3300
結晶性樹脂 7	アクリル酸	シクロヘキサジオール	9.8℃	5.3℃	5000
結晶性樹脂 8	アクリル酸	アクリル酸	1.03℃	4.3℃	5500
結晶性樹脂 9	アクリル酸	アクリル酸	7.7℃	4.3℃	6500
結晶性樹脂 10	アクリル酸	アクリル酸	7.9℃	4.2℃	6300
結晶性樹脂 11	アクリル酸	アクリル酸	8.4℃	5.1℃	4500
結晶性樹脂 12	アクリル酸	アクリル酸	9.9℃	8.6℃	3500
結晶性樹脂 13	アクリル酸	アクリル酸	8.1℃	4.1℃	4200
結晶性樹脂 14	アクリル酸	アクリル酸	1.89℃	1.48℃	4200
結晶性樹脂 15	アクリル酸	アクリル酸	1.10℃	7.8℃	4500
結晶性樹脂 16	アクリル酸	アクリル酸	8.4℃	3.3℃	3600
結晶性樹脂 17	アクリル酸	アクリル酸	5.2℃	2.8℃	4700
結晶性樹脂 18	アクリル酸	アクリル酸	6.0℃	2.3℃	2200
結晶性樹脂 19	アクリル酸	アクリル酸	5.3℃	3.3℃	4500
結晶性樹脂 20	アクリル酸	アクリル酸			

【0078】この樹脂組成物1～26の各々に疎水性シリカ (疎水化度＝65、数平均一次粒子径＝12nm) を1.0重量%添加し、トナーを得た。これらを「トナー1」～「トナー26」とする。トナー1～26の各々1と、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフレイトキヤリアと混合してトナー濃度が6%の現像剤を調製した。これらをトナーに対して、「現像剤1」～「現像剤26」とする。

【0079】<実施例1～31および比較例1～9> (実マシスト) 現像剤1～26の各々を使用し、下記表5～6に示す定着装置を備えたコンピュータ制御デジタル複写機Konica 7060を用いた実マシストを実施することにより、面オフセット性 (定着オフセット発生の有無) および定着性 (ハーフトーン定着率) を評価した。結果を下記表5～6に併せて示す。なお、現像条件は下記に示すとおりである。

【0080】 (現像条件)

- ・感光剤：精製型有機感光剤
- ・DCバリエース：500V
- ・Dsd (感光剤と現像剤間の距離)：600μm
- ・現像剤濃度：磁性H-Cu方式
- ・現像剤濃度：700μm
- ・現像剤スリッパ厚：40mm

【0081】定着装置は、圧接方式の加熱定着装置を採用した。定着装置の構成および定着条件は下記のとおりである。

【0082】 (定着装置1) テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルエーテル重合体 (PF A) で表面を被覆した直径30mmφで全幅が310mmの、ヒーターを中央部に内蔵した円柱状の厚み2mmのアルミ合金を上ローラーとして有し、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルエーテル重合体 (PF A) で表面を被覆したスポンジ状シリコンゴム (アスカ-C硬度＝48；厚み8mm) で構成された直径40mmφの下ローラーを有している。ニップ圧は1.1kg/cm<sup>2</sup> (総荷重＝19.8kgf) でニップ幅は5.8mmとした。この定着装置を使用して、印字の線速を250mm/secに設定した。なお、定着装置のクリーニング機構としてポリジフェニルシリコン (20℃の粘度が10,000cPのもの) を含浸したウェッパ方式の供給方式を使用した。定着の温度は上ローラーの表面温度で制御し、175℃の設定温度とした。なお、シリコンオイルの塗布量は、0.8μg/cm<sup>2</sup>とした。これを「定着装置1」とする。また、定着装置の両端部を冷却するためのファンを機械内部に設置した。

【0083】 (定着装置2～8) 下記表4に従い、加熱ローラーの芯金厚み、芯金材質、加圧ローラーの弾性層の厚み、硬度 (アスカ-C硬度)、ニップ圧 (総荷重) およびニップ幅の少なくとも1つの条件が定着装置1と異なる定着装置2～8を用意した。

【表4】

(14)

25

定着装置	加熱ローラー 芯金厚み (mm)	芯金 材質	加圧ローラー		ニップ圧 (総荷重) (kg/cm <sup>2</sup> ) (kgf)	ニップ幅 (mm)
			弾性層材料	弾性層 厚み (mm)		
定着装置1	2.0	アルミ合金	スポンジ状シリコンゴム	8	1.1 (19.8)	5.8
定着装置2	1.5	アルミ合金	スポンジ状シリコンゴム	8	0.9 (16.7)	8.0
定着装置3	0.8	アルミ合金	スポンジ状シリコンゴム	8	0.7 (11.9)	5.5
定着装置4	0.6	鉄合金	スポンジ状シリコンゴム	8	0.5 (9.3)	6.0
定着装置5	0.4	鉄合金	スポンジ状シリコンゴム	10	0.5 (9.3)	6.0
定着装置6	0.3	鉄合金	スポンジ状シリコンゴム	3	0.5 (9.3)	6.0
定着装置7	2.3	鉄合金	スポンジ状シリコンゴム	3	0.5 (9.3)	6.0
定着装置8	0.6	鉄合金	スポンジ状シリコンゴム	0.5	1.1 (6.8)	2.0

【0085】 (評価方法)

(1) 定着オフセット発生の有無：搬送方向に対して垂直方向に5mm幅のベタ黒帯状画像を有するA4画像を送りて搬送定着した後に、搬送方向に対して垂直に5mm幅のベタ黒帯状画像と20mm幅のハーフトーン画像を有するA4画像を横送りして2枚連続して搬送し、その際に定着オフセットによる画像汚れが発生するか否かを確認した。ここに、加熱ローラーの表面温度はセンタ

の表面温度 (センタ値) を175℃に固定したとき、上記ハーフトーン画像の定着率を測定した。定着率は、定着画像を「サラシ布」を巻いた1kgのおもりで擦った前後の画像濃度から、下記式によって算出した。

【0087】

【数1】 定着率＝〔 (擦り後の画像濃度) / (擦り前の画像濃度) 〕 × 100

【0088】

【表5】

30



(16)

27

試験番号	試験項目	試験装置	定着オフセットの発生有無	ハーフトーン	
				1枚目	2枚目
試験例1	画像部1	定着装置4	発生せず	0.5%	0.1%
試験例2	画像部2	定着装置4	発生せず	0.4%	0.1%
試験例3	画像部3	定着装置4	発生せず	0.3%	0.0%
試験例4	画像部4	定着装置4	発生せず	0.3%	0.2%
試験例5	画像部5	定着装置4	発生せず	0.6%	0.5%
試験例6	画像部6	定着装置4	発生せず	0.7%	0.5%
試験例7	画像部7	定着装置4	発生せず	0.4%	0.3%
試験例8	画像部8	定着装置4	発生せず	0.5%	0.3%
試験例9	画像部9	定着装置4	発生せず	0.0%	0.2%
試験例10	画像部10	定着装置4	発生せず	0.0%	0.5%
試験例11	画像部11	定着装置4	発生せず	0.0%	0.5%
試験例12	画像部12	定着装置4	発生せず	0.3%	0.1%
試験例13	画像部13	定着装置4	発生せず	0.6%	0.2%
試験例14	画像部14	定着装置4	発生せず	0.1%	0.0%
試験例15	画像部15	定着装置4	発生せず	0.0%	0.7%
試験例16	画像部16	定着装置4	発生せず	0.0%	0.2%
試験例17	画像部17	定着装置4	発生せず	0.1%	0.7%
試験例18	画像部18	定着装置4	発生せず	0.0%	0.4%
試験例19	画像部19	定着装置4	発生せず	0.0%	0.0%
試験例20	画像部20	定着装置4	発生せず	0.3%	0.0%

\* \* [表6]

試験番号	試験項目	試験装置	定着オフセットの発生有無	ハーフトーン	
				1枚目	2枚目
試験例21	画像部21	定着装置4	発生せず	0.2%	0.1%
試験例22	画像部22	定着装置1	発生せず	0.4%	0.2%
試験例23	画像部23	定着装置2	発生せず	0.4%	0.0%
試験例24	画像部24	定着装置3	発生せず	0.7%	0.6%
試験例25	画像部25	定着装置5	発生せず	0.0%	0.5%
試験例26	画像部26	定着装置6	発生せず	0.0%	0.4%
試験例27	画像部27	定着装置1	発生せず	0.3%	0.0%
試験例28	画像部28	定着装置2	発生せず	0.3%	0.0%
試験例29	画像部29	定着装置3	発生せず	0.0%	0.4%
試験例30	画像部30	定着装置5	発生せず	0.5%	0.3%
試験例31	画像部31	定着装置6	発生せず	0.4%	0.2%
比較例1	画像部4	定着装置4	定着装置4で発生	0.4%	0.2%
比較例2	画像部15	定着装置4	発生せず	0.4%	0.5%
比較例3	画像部18	定着装置4	定着装置4で発生	0.3%	0.1%
比較例4	画像部19	定着装置4	定着装置4で発生	0.4%	0.2%
比較例5	画像部26	定着装置4	発生せず	0.4%	0.5%
比較例6	画像部8	定着装置7	定着装置7で発生	0.2%	0.3%
比較例7	画像部8	定着装置8	定着装置8で発生	0.3%	0.3%
比較例8	画像部12	定着装置7	定着装置7で発生	0.1%	0.0%
比較例9	画像部12	定着装置8	定着装置8で発生	0.1%	0.4%

[0090] (静置保存テスト) トナー1〜26の各々 60 について下記の方法による静置保存テストを実施した。

(16)

29

結果を下記表7および表8に示す。  
[0091] (1) メッシュ上の残留量：ガラス製の円筒中にトナーを入れ、上部より500g/cm<sup>2</sup>の荷重を加えた状態で、温度55℃、相対湿度80%の環境下に8時間静置保存した。保存前後において、100メッシュで篩分けしたときに当該篩上に残留するトナーの割合を測定した。

[0092] (2) ハーフトーン画像の画像評価：保存後に残ったトナーと前記キャリアとを混合して現像剤を\*

トナー	メッシュ上の残留量		ハーフトーン画像
	放置前	放置後	
トナー1	0%	0%	問題無し
トナー2	0%	0%	問題無し
トナー3	0%	0%	問題無し
トナー4 (比較用)	0%	53%	白スジが発生 (傾斜トナーが現像器内に発生)
トナー5	0%	0%	問題無し
トナー6	0%	1%	問題無し
トナー7	0%	0%	問題無し
トナー8	0%	0%	問題無し
トナー9	0%	0%	問題無し
トナー10	0%	1%	問題無し
トナー11	0%	2%	問題無し
トナー12	0%	0%	問題無し
トナー13	0%	0%	問題無し

[0094]

[表8]

[0089]

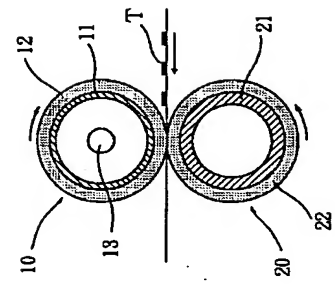
(17)

32

トナー	メッシュ上の残量量		ハーフトーン画像
	放置前	放置後	
トナー14	0%	1%	問題無し
トナー15 (比較用)	0%	0%	問題無し
トナー16	0%	0%	問題無し
トナー17	0%	15%	顆粒は発生しているが問題無し
トナー18 (比較用)	0%	4.0%	白スジが発生 (顆粒トナーが現像器内に発生)
トナー19 (比較用)	0%	4.2%	白スジが発生 (顆粒トナーが現像器内に発生)
トナー20	0%	2%	問題無し
トナー21	0%	0%	問題無し
トナー22	0%	0%	問題無し
トナー23	0%	0%	問題無し
トナー24	0%	0%	問題無し
トナー25	0%	0%	問題無し
トナー26 (比較用)	0%	0%	問題無し

(18)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 雅文  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72)発明者 山崎 弘  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72)発明者 内田 剛  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
Fターム(参考) 2H005 AA01 AB03 CA04 CA08 DA06  
EA03 FB01  
2H033 BA58 BB03 BB05 BB13 BB29  
BB34

31

【0095】  
【発明の効果】本発明のトナーによれば、薄肉の芯金を有する加熱ローラーを用いた省エネルギーの要請に応じた定着装置に使用したときに、オフセット現象に起因する画像不良を発生させることがない。本発明のトナーによれば、薄肉の芯金を有する加熱ローラーと、加圧ローラーとの間を通過させる紙を、幅狭のものから幅広のものに換えたときに、当該幅広の紙の端部にオフセット現象に起因する画像不良を発生させることもない。本発明のトナーによれば、温度変化に起因する定着性の変動が小さく、広い温度範囲において良好な定着性を実現することができる。本発明のトナーは、保存安定性にも優れている。本発明の画像形成方法は、省エネルギーの要請に応じた定着工程を含み、オフセット現象に起因する画像不良を発生させることがない。

【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。  
【図2】本発明において使用する定着装置を構成する加熱ローラーの配熱パターンの一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 10 加熱ローラー
- 11 芯金
- 12 被覆層
- 13 加熱部材
- 15 加熱ローラー
- 16A ハログンヒーター
- 16B ハログンヒーター
- 16C ハログンヒーター
- 20 加圧ローラー
- 21 芯金
- 22 被覆層

【図2】

